

CLIPPEDIMAGE= JP405317676A

PAT-NO: JP405317676A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05317676 A

TITLE: SURFACTANT

PUBN-DATE: December 3, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AKAHA, YASUHIRO

ISOBE, KENJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

LION CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04146282

APPL-DATE: May 13, 1992

INT-CL (IPC): B01F017/56;A61K007/00 ;B01F017/42 ;C11D001/68

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a sugar deriv. surfactant slightly irritating the human body and excellent in foaming power by using sugar ester having a structure obtd. by substituting a residue of ether fatty acid represented by a specified general formula for a hydroxyl group contained in a sugar deriv. represented by a specified general formula.

CONSTITUTION: This surfactant is a novel sugar deriv. surfactant slightly irritating the human body and excellent in foaming power and can be obtd. by using sugar ester having a structure obtd. by substituting a residue of ether fatty acid represented by the general formula $R<SB>2</SB>-O-(AO)<SB>m</SB>-CH<SB>2</SB>COO$ [where $R<SB>2</SB>$ is 8-18C alkyl or alkenyl, AO is 2-4C alkylene oxide and (m) is a number of 1-10] for at least one hydroxyl group contained in a sugar deriv. represented by general formula I (where $R<SB>1</SB>$ is 1-3C alkyl or H).

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-317676

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 F 17/56				
A 6 1 K 7/00		9165-4C		
B 0 1 F 17/42				
C 1 1 D 1/68				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-146282

(22)出願日 平成4年(1992)5月13日

(71)出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72)発明者 赤羽 康宏

神奈川県川崎市中原区上平間241 ライオ

ン株式会社川崎寮

(72)発明者 磯部 賢治

千葉県千葉市美浜区高洲3-1-6-913

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

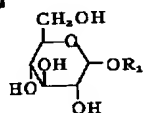
(54)【発明の名称】 界面活性剤

(57)【要約】

【目的】 人体に対し低刺激性であり、起泡力に優れた
新規な糖誘導体界面活性剤を提供する。

【構成】 一般式

【化1】



(1)

(式中、R₁は炭素数1~3のアルキル基又はHを示
す)で表わされる糖誘導体に含まれる少なくとも1つの
水酸基を、一般式

R₂-O-(AO)_m-CH₂COO-

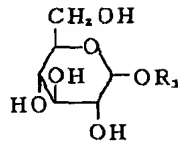
(2)

(式中、R₂は炭素数8~18のアルキル基又はアルケ
ニル基、AOは炭素数2~4のアルキレンオキシド、m
は1~10の数を各示す)で示されるエーテル脂肪酸残
基で置換した構造を有する糖エステルからなる界面活性
剤。

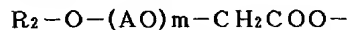
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】



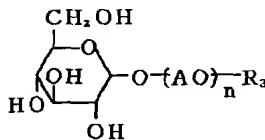
(式中、R₁は炭素数1～3のアルキル基又はHを示す)で表わされる糖誘導体に含まれる少なくとも1つの水酸基を、一般式



(式中、R₂は炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基、AOは炭素数2～4のアルキレンオキシド、mは1～10の数を各示す)で示されるエーテル脂肪酸残基で置換した構造を有する糖エステルからなる界面活性剤。

【請求項2】 一般式

【化2】



(式中、R₃は炭素数1～3のアルキル基、AOは炭素数2～4のアルキレンオキシド、nは1～6の数を各示す)で表わされる糖誘導体に含まれる少なくとも1つの水酸基を、一般式



(式中、R₄は炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基を示す)で表わされる脂肪酸残基で置換した構造を有する糖エステルからなる界面活性剤。

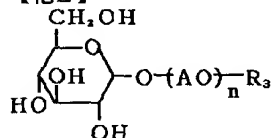
【発明の詳細な説明】



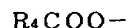
(2)

(式中、R₂は炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基、AOは炭素数2～4のアルキレンオキシド、mは1～10の数を各示す)で示されるエーテル脂肪酸残基で置換した構造を有する糖エステルからなる界面活性剤(以下、界面活性剤Aという)が提供される。また、本発明によれば、一般式

【化2】



(3)



(4)

(式中、R₄は炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基を示す)で表わされる脂肪酸残基で置換した構造を有する糖エステルからなる界面活性剤(以下、界面活

*【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な糖エステルからなる界面活性剤に関する。

【0002】

【従来技術及びその問題点】従来、糖誘導体を界面活性剤として用いることは知られており、このような界面活性剤は低刺激性であることから、食器用洗剤等として利用されている(特開平1-304198号、特開平3-174498号など)。一方、このような糖誘導体界面活性剤をさらに化学的に修飾し、より界面活性能を高める研究が成されており、例えばアルキルグリコシドへのアルキレンオキシドの付加体(特公表平1-501303号)やアルキルグリコシドへのカルボキシル基導入体(特開平1-226896号、特開平3-287595)などが開発されているが、未だ工業的に利用されるには至っていない。

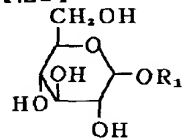
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、人体に対し低刺激性でかつ起泡性に優れた新規な糖誘導体界面活性剤を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、一般式

【化1】



(1)

(式中、R₁は炭素数1～3のアルキル基又はHを示す)で表わされる糖誘導体に含まれる少なくとも1つの水酸基を、一般式

*

※(式中、R₃は炭素数1～3のアルキル基、AOは炭素数2～4のアルキレンオキシド、nは1～6の数を各示す)で表わされる糖誘導体に含まれる少なくとも1つの水酸基を、一般式

40

※

★性剤Bという)が提供される。以下、これらの界面活性剤A及びBについて詳述する。

【0005】(界面活性剤A)前記一般式(1)で表わ

される糖誘導体において、その R_1 は炭素数1~3のアルキル基又は水素原子を示す。このアルキル基 R_1 としては、メチル、エチル及びプロピルが含まれる。この一般式(1)の糖誘導体としては、例えば、D-グルコース、 α 、 β -メチル-D-グルコシド、 α 、 β -エチル-D-グルコシド、 α 、 β -プロピル-D-グルコシドが挙げられる。また、前記一般式(2)で表わされるエーテル脂肪酸残基において、その R_2 は、直鎖状又は分岐状の高級アルキル基又はアルケニル基であるが、その炭素数は、通常、8~18、好ましくは12~18である。また、そのAOはアルキレンオキシドであるが、その炭素数は2~4であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はそれらの混合物を包含する。

【0006】本発明の糖エステル界面活性剤Aは、前記一般式(1)で表わされる糖誘導体に含まれる少なくとも1個の水酸基、好ましくは1~2個、より好ましくは1個を、前記一般式(2)で表わされるエーテル脂肪酸残基で置換したものである。本発明の界面活性剤において、そのアルキル基 R_1 の炭素数は3以下であることが必要で、その炭素数が4以上になると、得られる界面活性剤は起泡力の劣ったものになる。また、 R_2 の炭素数が8未満では起泡力が低下する傾向を示し、一方、 R_2 の炭素数が18より大きくなると溶解性が低下する傾向を示す。AOの付加モル数 m は1~10、好ましくは2~8である。AOの付加モル数 m が10を超えるようになると起泡力が低下する傾向を示す。

【0007】本発明の界面活性剤Aは、一般式(1)の糖誘導体と、一般式(2)のエーテル脂肪酸残基に対応するエーテル脂肪酸とを常法によりエステル化反応させることによって得ることができる。このエステル化反応においては、触媒として、硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸、水酸化ナトリウム、炭酸塩などを用いることができる。この場合、糖誘導体に α 、 β -メチル-D-グルコシド、 α 、 β -エチル-D-グルコシド、 α 、 β -プロピル-D-グルコシドを用いる場合には、酸触媒を用いるとそのグルコシド結合が切断される場合があることから、水酸化ナトリウム、炭酸塩等のアルカリ触媒を用いることが好ましい。さらにこのエステル化反応においては、溶媒として、N、N-ジメチルホルムアミドやシクロヘキサン等の有機溶媒を用いることにより効率的にエステル化反応を行なうことができる。一般式

(1)の糖誘導体の水酸基にエステル結合させるエーテル脂肪酸の数は両者の混合比を変化させることによりコントロールでき、理論上4~5個までのエーテル脂肪酸を結合させることができるが、そのエーテル脂肪酸の結合数は好ましくは1~2であり、より好ましくは1である。さらにモノエステル体のみを得るには、クロロホルム/メタノールを溶離溶液としてエステル化生成物をシリカゲルクロマトグラフィー処理することによりモノエ

ステル体を単離することができる。

(界面活性剤B)一般式(3)で表わされる糖誘導体において、そのアルキル基 R_3 は炭素数1~3のアルキル基を示し、メチル、エチル、及びプロピルが含まれる。また、そのAOはアルキレンオキシドであるが、その炭素数は2~4であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はそれらの混合物を包含する。AOの付加モル数 n は1~6、好ましくは2~4である。一般式(3)の糖誘導体としては、例えば、トリエチレングリコールモノメチルエーテル- α 、 β -D-グルコシド、トリエチレングリコールモノエチルエーテル- α 、 β -D-グルコシド、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル- α 、 β -D-グルコシド、ペンタエチレングリコールモノメチルエーテル- α 、 β -D-グルコシド、ヘキサエチレングリコールモノメチルエーテル- α 、 β -D-グルコシド等が挙げられる。また、前記一般式(4)で表わされる脂肪酸残基において、その R_4 は、直鎖状又は分岐状の高級アルキル基又はアルケニル基であるが、その炭素数は、通常、8~18、好ましくは12~18である。この脂肪酸残基としては、例えば、オクタン酸、デカン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などから誘導されるものが挙げられる。

【0009】本発明の糖エステル界面活性剤Bは、前記一般式(3)で表わされる糖誘導体に含まれる少なくとも1個の水酸基、好ましくは2~3個、より好ましくは1個を前記一般式(4)で表わされる脂肪酸残基で置換したものである。本発明の界面活性剤Bにおいて、そのAO付加モル数は6以下にすることが必要で、7以上になると、起泡力が低下する傾向を示す。また、 R_4 の炭素数が8未満では起泡力が低下し、一方、 R_4 の炭素数が18より大きくなると溶解性が低下する傾向を示す。本発明の界面活性剤Bは、一般式(3)の糖誘導体と、一般式(4)の脂肪酸残基に対応する脂肪酸とを常法によりエステル化反応させることによって得ることができる。このエステル化反応においては、触媒として、前記した酸触媒やアルカリ触媒を用いることができるが、酸触媒を使用した場合はそのグルコシド結合が切断される可能性があるため、水酸化ナトリウム、炭酸塩などのアルカリ触媒を使用することが好ましい。また、このようなエステル形成は酵素(リパーゼ)を用いても行なうことが可能である。糖誘導体の水酸基に形成させるエステル基の数としては、好ましくは1~2であり、より好ましくは1である。

【0010】

【発明の効果】本発明の糖エステルからなる界面活性剤A及びBは、起泡力にすぐれるとともに、低刺激性であるという利点を有し、各種の用途に使用される。本発明の界面活性剤A及びBは、液体洗浄剤における界面活性剤成分として有利に適用される。このような液体洗浄剤

5

において、その界面活性剤A又はBの使用割合は、液体洗浄剤としての効果が得られる濃度であればいかなる濃度で配合してもよいが、好ましくは1〜50重量%、より好ましくは5〜40重量%である。50重量%を越えると溶解性に問題があり、一方1重量%未満では良好な泡立ちを与えない。なお、本発明の界面活性剤A又はBを含む液体洗浄剤には、洗浄剤補助成分として通常用いられる各種の成分を本発明の効果を損なわない範囲において任意に併用することができる。例えば、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の保湿剤、メチルセルロース、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、エタノール等の粘度調整剤、メチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤、グリチルリチン酸カリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎症剤、その他、殺菌剤、パール化剤、酸化防止剤、香料、色素、紫外線吸収剤などを必要に応じて配合することができる。さらに、このような液体洗浄剤においては、他の界面活性剤を併用することも可能である。例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等のアニオン性界面活性剤やアミノ酸系界面活性剤、スルホコハク酸系界面活性剤、タウレート系界面活性剤、高級脂肪酸塩等を併用することができる。また、非イオン性界面活性剤として、アルキルサッカライド系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤などを好ましく併用することができる。

【0011】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0012】製造例1

ポリオキシエチレン(4.5)ラウリルエーテル酢酸442g(1モル)にメタノール1000g、触媒として硫酸1gを加え75℃で2時間還流した後10重量%水酸化ナトリウム水溶液で中和(pH7)した後、過剰のメタノールを除去してポリオキシエチレン(4.5)ラウリルエーテル酢酸メチルエステルを450g(収率99%)を得た。これに α -メチル-D-グルコシド194g(1モル)、触媒として炭酸カリウム5g、反応溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)1000mlを加え、80℃、4時間減圧下(25mmHg)で反応させた。反応後pHを7に調整し、DMFを除去した後、クロロホルム/メタノール(5:1)に溶解させシリカカラムクロマトグラフィーによりモノエステル体340gを得た。収率55%。

【0013】製造例2

ポリオキシエチレン(5.0)ミリスチルエーテル酢酸470g(1モル)にメタノール1000g、触媒として1gのp-トルエンスルホン酸を加え75℃で2時間還流した後、10重量%水酸化ナトリウム水溶液で中和(pH7)した後、過剰のメタノールを除去し、ポリオ

6

キシエチレン(5.0)ミリスチルエーテル酢酸メチルエステル480g(収率99%)を得た。これに α -メチル-D-グルコシド582g(3モル)、触媒として水酸化ナトリウムを5g、反応溶媒としてシクロヘキサノン1000mlを加え、80℃で4時間、減圧下(25mmHg)で反応させた。反応後pHを7に調整し、シクロヘキサノンを除去した後、クロロホルム/メタノール(5:1)に溶解させ、不溶化した α -メチル-D-グルコシドを除去し、さらにシリカカラムクロマトグラフィーにより精製した。得られたモノエステル体の収量380g。収率59%。

【0014】製造例3

α -メチル-D-グルコシド194g(1モル)にトリエチレングリコールモノメチルエーテル1642g(10モル)、触媒としてp-トルエンスルホン酸5gを加え、100℃、減圧下(25mmHg)で4時間反応させた後、20重量%水酸化ナトリウム水溶液で中和(pH7)し、その後過剰のトリエチレングリコールモノメチルエーテルを除去し、トリエチレングリコールモノメチルエーテル- α , β -D-グルコシドを315g得た。収率97%。これにラウリン酸メチルエステルを214g(1モル)、触媒として炭酸カリウム2g、反応溶媒としてDMFを1000ml加え、100℃で減圧下(25mmHg)、6時間反応させた。硫酸で中和(pH7)した後、DMFを除去し、クロロホルム/メタノール(5:1)に溶解させ、シリカカラムクロマトグラフィーにより精製した。得られたモノエステル体の収量320g。収率61%。

【0015】製造例4

D-グルコース180g(1モル)にトリエチレングリコールモノメチルエーテル1642g(10モル)、触媒としてp-トルエンスルホン酸5gを加え、100℃で減圧下(25mmHg)、4時間反応させた後、20重量%水酸化ナトリウム水溶液で中和(pH7)し、その後過剰のトリエチレングリコールモノメチルエーテルを除去し、トリエチレングリコールモノメチルエーテル- α , β -D-グルコシド315g(収率97%)を得た。これにミリスチン酸メチルエステルを242(1モル)、触媒として炭酸カリウム2gを加え、70℃で減圧下(25mmHg)、4時間反応させた。硫酸で中和(pH7)後、クロロホルム/メタノール(5:1)に溶解させシリカカラムクロマトグラフィーにより精製した。得られたモノエステル体の収量260g。収率49%。

【0016】次に、前記製造例1で得られたモノエステル体についての $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 、内部標準; TMS)及びIR(cm^{-1} , NaCl板)のチャートをそれぞれ図1、図2に示す。

($^1\text{H-NMR}$)

4.5〜3 ppm: ピラノール骨格水素、エチレングリ

コールメチレン基水素、ドデシロキシ基1位メチレン水素、メチルグルコシドのメチル基水素

1. 57ppm : ドデシロキシ基2位メチレン水素

1. 26ppm : ドデシル基メチレン水素

0. 88ppm : ドデシル基メチル基水素

(IR) (cm⁻¹)

3420 (OH)、2940 (CH)、1740 (COO)、1150~1070 (COC)

【0017】次に、製造例3で得られたモノエステル体についての¹H-NMR (δppm、CDCl₃、内部標準; TMS) 及びIR (cm⁻¹、NaCl板) のチャートそれぞれ図3、図4に示す。

(¹H-NMR)

4~3ppm : ピラノール骨格水素、エチレングリコールメチレン基水素、モノメチルエーテルのメチル基水素

2. 36ppm : ラウリン酸α位メチレン水素

1. 62ppm : ラウリン酸β位メチレン水素

1. 26ppm : ラウリン酸メチレン水素

0. 88ppm : ラウリン酸メチル基水素

(IR) (cm⁻¹)

* 3420 (OH)、2940 (CH)、1740 (COO)、1150~1070 (COC)

【0018】実施例1

下記表1に示す界面活性剤について、その起泡力、タンパク変性について試験した。性能評価は以下の方法に従った。

【0019】評価方法

(1) 起泡力

1重量%の界面活性剤水溶液(3度硬水) 20mlを100ml容量のエプトン管に入れ30℃にて10秒間に20回上下に振盪し、3分後の泡の体積(ml)を測定してこれを起泡力とした。

(2) タンパク変性

100ppmの牛血清アルブミンをリン酸バッファー(pH7.0)下、1000ppmの界面活性剤水溶液中に24時間室温放置した後、円偏光二色性(220nm値)を測定し、界面活性剤不含水中で同様に放置した場合の値からの減少量(%)を求めた。減少量の少ないものをより低刺激な界面活性剤と判定した。

20 【0020】

* 【表1】

界面活性剤	pH(1%水)	起泡力(ml)	タンパク変性率(%)
A	6.0	57	6
B	7.0	60	5
C	8.0	55	7
D	7.0	53	4
E	8.0	45	5
F	7.0	10	5
G	11.0	80	21
H	7.0	87	27

A~B: 製造例1の本発明品

C: 製造例2の本発明品

D: 製造例3の本発明品

E: 製造例4の本発明品

※F~G: ミリスチン酸K塩

H: ドデシル硫酸Na塩

【0021】実施例2

※

食器用洗剤

(組成)	製造例1の本発明品	15.0(重量%)
高級アルコールポリオキシエチレン(P=5)		
硫酸エステルソーダ		3.0
n-ドデシルジメチルアミンオキシド		1.0
ポリエチレングリコール1000		1.0
エタノール		1.0
黄色203号		微量
香料		"
イオン交換水		バランス

上記組成の食器用洗剤(pH7.5)を製造した。この食器用洗剤は泡立ちが良く、使用後の手荒れを感じ★

★させないものであった。

【0022】実施例3

食器用洗剤

9		10
(組成)	製造例3の本発明品	13.0(重量%)
	高級アルコールポリオキシエチレン(P=4)	
	硫酸エステルソーダ	5.0
	ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	2.0
	エタノール	3.0
	ポリエチレングリコール1000	2.0
	黄色203号	微量
	香料	〃
	イオン交換水	バランス

上記組成の食器用洗浄剤(pH6.5)を製造した。こ 10*させないものであった。
 の食器用洗浄剤は泡立ちが良く、使用後の手荒れを感じ* 【0023】実施例4

	ボディシャンプー	25(重量%)
(組成)	製造例2の本発明品	
	ラウリン酸カリウム	10
	プロピレングリコール	10
	β -カロチン	微量
	香料	〃
	イオン交換水	バランス

上記組成のボディシャンプー(pH6.5)を製造し ※も良好なものであった。
 た。このボディシャンプーは泡立ちが良く、皮膚の感触※20 【0024】実施例5

	ボディシャンプー	20(重量%)
(組成)	製造例4の本発明品	
	高級アルコールポリオキシエチレン(P=5)	
	硫酸エステルソーダ	7
	プロピレングリコール	10
	黄色4号	微量
	香料	〃
	イオン交換水	バランス

上記組成のボディシャンプー(pH7.0)を製造し ★も良好なものであった。
 た。このボディシャンプーは泡立ちが良く、皮膚の感触★30 【0025】実施例6

	シャンプー	30(重量%)
(組成)	製造例1の本発明品	
	ヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミド	2
	ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルベタイン	5
	黄色203号	微量
	香料	〃
	イオン交換水	バランス

上記組成のシャンプー(pH6.0)を製造した。この ☆なものであった。
 シャンプーは泡立ちも良く、毛髪のきしみ感もない良好 ☆ 【0026】実施例7

	シャンプー	25(重量%)
(組成)	製造例3の本発明品	
	高級アルコールポリオキシエチレン(P=4)	
	硫酸エステルソーダ	7
	プロピレングリコール	5
	黄色4号	微量
	香料	〃
	イオン交換水	バランス

上記組成のシャンプー(pH6.0)を製造した。この ◆【図面の簡単な説明】
 シャンプーは泡立ちも良く、毛髪のきしみ感もない良好 ◆【図1】製造例1で得られたモノエステル体の¹H-N
 のものであった。 ◆50 MRのチャート

【図2】製造例1で得られたモノエステル体のIRのチャート

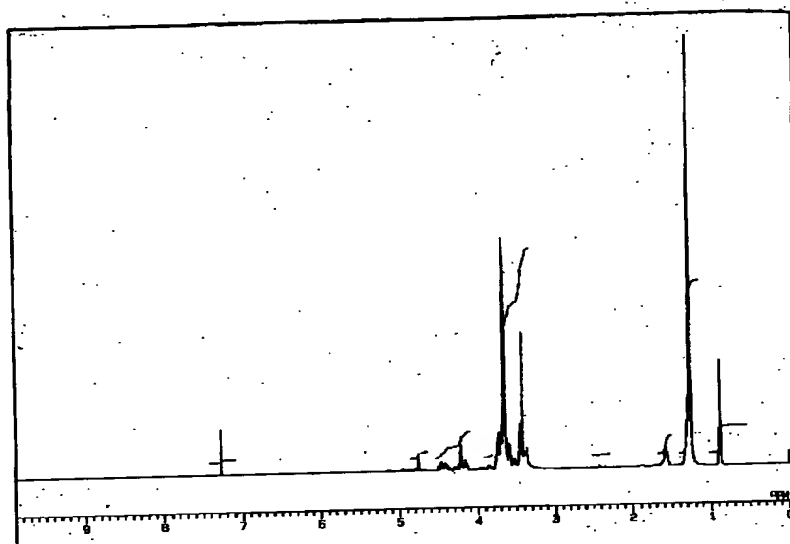
MRのチャート

【図4】製造例3で得られたモノエステル体のIRのチャート

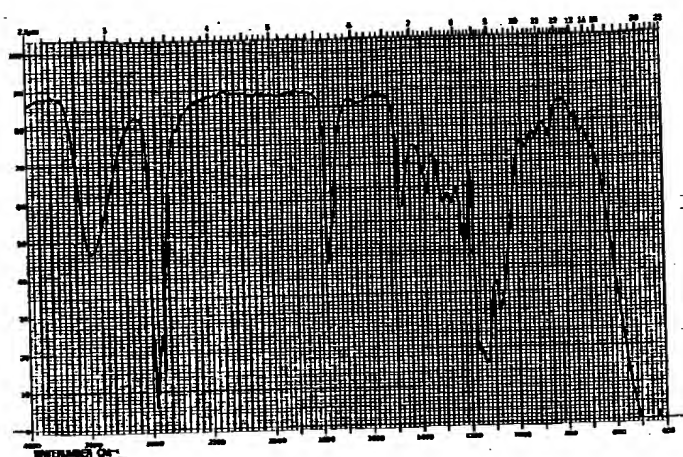
【図3】製造例3で得られたモノエステル体の $^1\text{H-N}$

チャート

【図1】



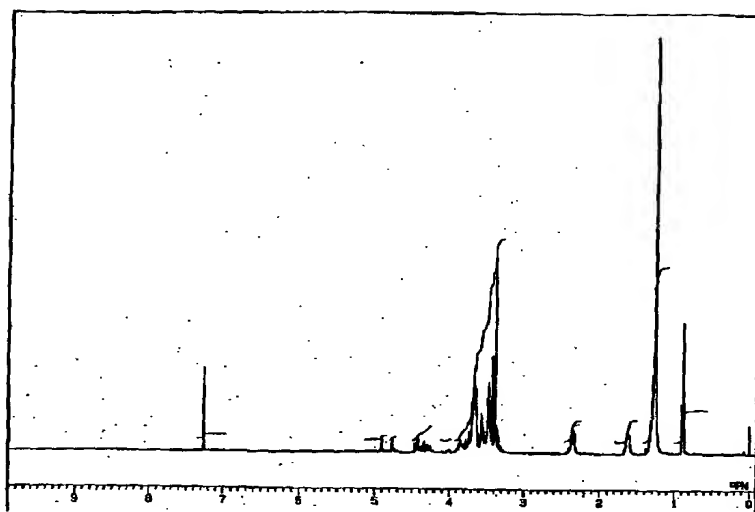
【図2】



(8)

特開平5-317676

【図3】



【図4】

